

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/075381 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 40/00, 40/00 // (C04B 22/06, 22/14, 24/04)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050497

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Februar 2005 (04.02.2005)

Deutsch

(25) Einreichungssprache:  
Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:  
Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
04002676.7 6. Februar 2004 (06.02.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINDLAR, Benedikt [DE/DE]; Eichbühlstrasse 35, 78467 Konstanz (DE). WOMBACHER, Franz [CH/CH]; Rebbergstrasse 4, CH-8917 Oberlunkhofen (CH). SCHÜRCH, Heinz [CH/CH]; Schuelistrasse 1126, CH-5728 Gontenschweil (CH). MÄDER, Urs [CH/CH]; Schwalbenweg 81, CH-8500 Frauenfeld (CH).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-BASED COAGULATING AND HARDENING ACCELERATOR FOR HYDRAULIC BINDERS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERBASIERENDER ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULISCHE BINDEMittel SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: A water-based coagulating and hardening accelerator for hydraulic binding agents, comprising sulfate, aluminum and organic acid. The molar ratio of aluminum to organic acid is less than 0.65. Preferably, the molar ratio of aluminum to carboxylic acid is less than 0.60 and greater than 0.38.

(57) Zusammenfassung: Ein wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtingsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel umfasst Sulfat, Aluminium und organische Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist. Vorgangsweise ist ein Molverhältnis von Aluminium zu Karbonsäure kleiner als 0.60 und grösser als 0.38.

**WO 2005/075381 A1**

5

10 **Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für  
hydraulische Bindemittel sowie Verfahren zu dessen Herstellung**

15 **Technisches Gebiet**

Die Erfindung geht aus von einem Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für  
hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des ersten Anspruches.  
Die Erfindung geht ebenfalls aus von einem Verfahren zur Herstellung eines Er-  
20 starrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem  
Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

25 **Stand der Technik**

Es sind viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton  
beschleunigen. Gebräuchlich sind beispielsweise stark alkalisch reagierende Stof-  
fe wie Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalka-  
30 lichloride. Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen können jedoch uner-  
wünschte Belästigungen des Verarbeiters, wie Verätzungen, auftreten und sie re-  
duzieren die Endfestigkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons.

Aus der EP 0 076 927 B1 sind alkalifreie Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel bekannt, welche diese Nachteile vermeiden sollen. Zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärten eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement,

- 5 Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0.5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger zugegeben, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.
- 10 Solche Mörtel und Betone sind durch das beschleunigte Abbinden und Erhärten besonders gut geeignet als Spritzmörtel und –beton.

Aus der EP 0 946 451 B1 sind Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger in gelöster Form für hydraulische Bindemittel bekannt, welche beim Spritzen des Betons

- 15 leichter dem Beton zugemischt werden können. Ein solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger besteht unter anderem aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumsalzen und organischen Carbonsäuren.
- 20 Solche bekannten Beschleuniger enthalten relativ viel Aluminiumsalze und zur Herstellung wird amorphes Aluminiumhydroxid benötigt, welches sehr teuer ist.
- Um die Herstellung solcher Beschleuniger zu ermöglichen, muss das Wasser für die Reaktion auf ca. 60 – 70°C erwärmt werden. Weitere Nachteile solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger sind zudem eine relativ geringe Frühfestigkeit in den ersten Stunden und Tagen und die ungenügende Stabilität der Lösung.

25

### Darstellung der Erfindung

- 30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel der eingangs

genannten Art eine möglichst hohe Festigkeit bei möglichst langer Stabilitätsdauer des Beschleunigers zu erzielen.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

5

Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch die erfindungsgemässen Beschleuniger eine hohe Stabilität, d.h. Stabilisierung der Beschleuniger-Lösung erzielt wird und dass hohe Festigkeiten in den ersten Stunden

10 und Tagen erzielt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und den Unteransprüchen.

15

### **Weg zur Ausführung der Erfindung**

20

Erfindungsgemässe wasserbasierende Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel sind auf verschiedenen Wegen herstellbar, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Wasserbasierender Beschleuniger bezeichnet dabei einen Beschleuniger, der als 25 Lösung, mit teilweise fein dispergierten Partikeln oder als Dispersion auftreten kann.

Ein solcher erfindungsgemässer wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger umfasst vorteilhafterweise (in Gew.-%):

- 30 - 14,4 bis 24,9% Sulfat,  
- 4 bis 9,7% Aluminium (bzw. 7,6 bis 18,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
- 12 - 30% organische Säure,

- 0 – 10% Erdalkali
- 0 - 10% Alkanolamin,
- 0 - 5.0% Fliessmittel,
- 0 – 20% Stabilisator,

5 - sowie Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Der Aluminium-Gehalt angegeben als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird vorzugsweise kleiner als 14%, besonders bevorzugt kleiner als 13% und insbesondere kleiner als 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewählt.

10

Die vorgenannten Stoffe sind dabei vorteilhafterweise als Ionen in Lösung anzutreffen, können jedoch auch in komplexierter Form oder ungelöst im Beschleuniger auftreten. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Beschleuniger als Lösung mit teilweise fein dispergierten Partikeln oder als Dispersion auftritt.

15

Ein erfindungsgemässer wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel ist zum Beispiel herstellbar aus  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Aluminiumsulfat,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Aluminiumhydroxid und organischer Säure in wässriger

20 Lösung, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

Zur Herstellung eines bevorzugten erfindungsgemässen wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden vorteilhafterweise verwendet

25 (in Gew.-%):

- 30 - 50%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Aluminiumsulfat,
- 5 - 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Aluminiumhydroxid,
- 12 - 30% organische Säure,
- 0 – 10% Erdalkalihydroxid

30 - 0 – 10% Erdalkalioxid  
- 0 - 10% Alkanolamin,  
- 0 - 5.0% Fliessmittel,

- 0 – 20% Stabilisator,
- Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.

5

Dabei wird vorzugsweise ein Aluminiumsulfat mit ca. 17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet, es können jedoch auch andere Gehalte verwendet werden, wobei dann allenfalls die zuzugebenden Mengen entsprechend angepasst werden müssen. Das Aluminiumsulfat kann auch durch eine Reaktion von Aluminiumhydroxid mit Schwefelsäure

10 re bei der Herstellung des Beschleunigers erzeugt werden, wobei sich entsprechend Sulfationen in der wässrigen Lösung bilden. Allgemein kann Aluminium-Sulfat durch eine Reaktion einer basischen Aluminiumverbindung mit Schwefelsäure erzeugt werden.

Als Aluminiumhydroxid wird vorteilhafterweise amorphes Aluminiumhydroxid verwendet. Das Aluminiumhydroxid kann auch in der Form von Aluminiumhydroxidcarbonat, Aluminiumhydroxysulfat oder ähnlichem verwendet werden.

Als organische Säure wird vorzugsweise eine Carbonsäure, besonders bevorzugt eine Ameisensäure verwendet, es können jedoch auch andere gleichwirkende organischen Säuren wie z.B. Essigsäure verwendet werden. Allgemein können aber 20 alle ein- oder mehrprotonigen Carbonsäuren verwendet werden.

Da im Beschleuniger Sulfat verwendet wird, wird als Erdalkalihydroxid vorzugsweise Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verwendet. Das gleiche gilt für das Erdalkalioxyd so dass dann vorzugsweise Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  verwendet wird.

Als Alkanolamin wird vorteilhafterweise Diethanolamin DEA verwendet.

25 Als Fliessmittel wird vorteilhafterweise Polycarboxylate und besonders vorteilhaft Sika ViscoCrete® verwendet.

Als Stabilisator wird vorteilhafterweise Silicasol verwendet.

30 Zur Herstellung besonders vorteilhafter Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden im wesentlichen verwendet (in Gew.-%):

- 30 - 50%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  Aluminiumsulfat, vorzugsweise 35 - 45%, insbesondere 35 - 38%, und / oder
  - 5 - 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Aluminiumhydroxid, insbesondere 7 - 15%, und / oder
  - 15 - 23% organische Säure und / oder
- 5 - 1 - 10% Erdalkalihydroxid, insbesondere 2 – 6%, und / oder
- 1 – 5% Erdalkalioxid und / oder
- 1 - 3% Alkanolamin und / oder
- 0.1 - 3.0% Fliessmittel, insbesondere 0.1 bis 1.0 % und / oder
- 0 - 10% Stabilisator
- 10 - Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65, bevorzugt kleiner als 0.60, besonders bevorzugt kleiner als 0.55 und insbesondere kleiner als 0.50 ist.

Das Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure liegt bevorzugt in einem Bereich von 0.38 bis 0.65, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0.38 bis 0.60, insbesondere zwischen 0.50 und 0.60. Unterhalb einem Wert von 0.38 wird der pH Wert relativ niedrig und es muss ein sehr hoher Anteil an Säure verwendet werden, zudem ist teilweise die Stabilität nicht mehr gewährleistet.

20

Im Vergleich zu herkömmlichen Abbindebeschleunigern ist sowohl die Menge des bei der Herstellung verwendeten Aluminiumsulfats als auch insbesondere des Aluminiumhydroxids um bis zu 10% respektive 38% reduziert. Bevorzugt werden bei der Herstellung des Beschleunigers bis zu 10% Magnesiumhydroxid und / oder 25 eine entsprechende Menge Magnesiumoxid verwendet. Die reine Mg-Menge bezogen auf die gesamte Beschleuniger-Menge beträgt dabei 0 bis 4,2%, bevorzugt 0,8 bis 2,9%, besonders bevorzugt 1,3 bis 2,1%.

Das Verhältnis von Aluminium zur organischen Säure wird durch den gegenüber 30 bekannten Beschleunigern erhöhten organischen Säuregehalt auf einen Wert kleiner 0.65, vorzugsweise kleiner 0.60, eingestellt und der pH-Wert durch bis 5% Alkanolamin auf pH 3 – 4 eingestellt.

Durch die um bis zu 25% verringerte Menge des bei der Herstellung eingesetzten Aluminiums wird die Sulfatbeständigkeit gefördert. Dies ist ein Vorteil gegenüber herkömmlichen Beschleunigern, bei denen die Sulfatbeständigkeit durch den Beschleuniger drastisch verschlechtert wird. Die Verringerung der Sulfatbeständigkeit durch Aluminium-Eintrag wird insbesondere dadurch hervorgerufen, dass die Aluminatphasen eine besondere Affinität für Sulfat aufweisen. Das zusätzliche Aluminium erhöht den Anteil der Aluminatphasen im Beton, welche dann bei äusserer Sulfateinwirkung auf den ausgehärteten Beton einen nicht unwesentlichen Kristallisierungsdruck durch Ettringitbildung hervorrufen und so zu Schäden führen. Der Aluminium-Gehalt angegeben als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird deshalb vorzugsweise kleiner als 14%, besonders bevorzugt kleiner als 13% und insbesondere kleiner als 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewählt.

15

Wird bei der Herstellung des Beschleunigers Magnesiumhydroxid und / oder -oxid verwendet, steigt durch die starke Reaktion des Magnesiumhydroxids und / oder -oxids mit der organischen Säure die Temperatur der Mischung so stark, dass das Wasser für diese Ansätze nicht aufgeheizt werden muss. Die weiteren Komponenten werden dann dieser erhitzten Mischung zugegeben. Die Komponenten können aber auch in anderer beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Dies vereinfacht den Prozess und es wird weniger Energie benötigt. Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung von Magnesium ist die durch die Magnesiumionen bewirkte deutlich höhere Lagerstabilität der Beschleuniger. Bereits bei einem Gehalt von 1 Gew.-% an Magnesiumhydroxid bei der Herstellung wird eine gute Lagerstabilität erzielt. Bei höheren Gehalten beträgt die Lagerstabilität mindestens vier Monate. Durch die Verwendung von Magnesiumhydroxid und / oder -oxid kann der Beschleuniger auch deutlich billiger hergestellt werden, da teures Aluminiumhydroxid ersetzt werden kann. Zusätzlich wird die Stabilität der Beschleuniger durch die verringerte Aluminium-Menge positiv beeinflusst. Durch die reduzierte Aluminiummenge wird auch die Sulfatbeständigkeit erhöht.

Auch die Entwicklung der Druckfestigkeit des Spritzbetons in den ersten Stunden und Tagen wird sehr positiv beeinflusst und ist besser als bei herkömmlich verwendeten Beschleunigern.

## 5

### Ausführungsbeispiele

Es wurden mehrere Proben erfindungsgemässer Beschleuniger gemäss den in Tabelle 1 angegeben Werten hergestellt, wobei Aluminiumsulfat mit 17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und amorphes Aluminiumhydroxid verwendet wurde, und mit einem Vergleichsbeispiel B1 eines herkömmlichen Beschleunigers verglichen.

Beispiel	H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (17 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Mg(OH) <sub>2</sub>	HCOOH (85 %)	DEA
A1	17.20	15.00	41.00	1.30	22.50	3.00
A2	22.50	10.00	41.00	5.00	18.50	3.00
A3	25.00	13.50	37.00	1.30	20.50	2.70
A4	28.00	10.00	37.00	4.50	17.50	3.00
A5	19.8	15.0	41.2	0.0	22.5	3.0
A6	26	10	37	4.5	19.5	3
A7	20.5	10	37	4.5	25	3
A8	15.5	10	37	4.5	30	3
B1 (L53AF)	23	16	41	0	10	0

Tabelle 1: Probenzusammensetzung in Gew.-%

## 15

Zur Herstellung der Beschleuniger A1 bis A4 und A6 bis A8 wird Wasser ungeheizt vorgelegt. Das Magnesiumhydroxid wird darin aufgeschlämmt und Ameisensäure zugegeben, wodurch die Temperatur stark zunimmt. Danach wird das Aluminium-

hydroxid, das Aluminiumsulfat und das Diethanolamin DEA zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist und die Temperatur nach ungefähr einer Stunde auf ca. 40°C gesunken ist. Es entsteht eine Lösung welche je nach Zusammensetzung auch fein dispergierte Partikel aufweisen

5 kann.

Zur Herstellung des Beschleunigers A5 ohne Magnesiumhydroxid oder -oxid wurde Wasser vorgeheizt vorgelegt. Die Ameisensäure wird dem Wasser zugegeben

10 und danach das Aluminiumhydroxid zugegeben. Danach wird das Aluminiumsulfat und das Diethanolamin zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist.

15 In der Tabelle 2 sind die Molverhältnisse von Aluminium zu Sulfat und von Aluminium zur organischen Säure, hier Ameisensäure, der gemessenen Proben dargestellt. Die Werte der Molverhältnisse von Aluminium zur organischen Säure liegen dabei unter 0.67, vorzugsweise unter 0.60. Weiter ist der Aluminium-Gehalt der verschiedenen Beispiele angegeben.

20

Beispiel	Al / Sulfat	Al / organische Säure	% Al	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A1	2.717	0.658	7,6	14,3
A2	2.256	0.664	6,3	11,9
A3	2.713	0.65	6,8	12,9
A4	2.356	0.662	5,9	11,2
A5	2.710	0.659	7,6	14,4
A6	2.356	0.594	5,9	11,2
A7	2.356	0.463	5,9	11,2
A8	2.356	0.386	5,9	11,2
B1	2.809	1.53	7,9	14,8

Tabelle 2: Molverhältnisse

Hydraulischen Bindemitteln können 0.1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemässen Beschleunigers zugegeben werden.

- 5 Zur Bestimmung der Wirksamkeit des erfindungsgemässen Beschleunigers nach den Beispielen A1 bis A6 sowie des Vergleichsbeispiels B1 wurde einer üblichen Betonmischung für die Anwendung als Spritzbeton jeweils 6% des Beschleunigers bezogen auf den Gehalt des hydraulischen Bindemittels zugemischt. Als hydraulisches Bindemittel wurde Portlandzement verwendet. Die Zumischung erfolgte jeweils im Bereich der Spritzdüse beim Verarbeiten des Spritzbetons. Nach dem Auftragen des Spritzbetons wurde die Festigkeit des gespritzten Betons ermittelt. Dazu werden Bohrkerne mit den Abmessungen 5x5 cm entnommen. Danach wird die Druckfestigkeit der Bohrkerne mittels einer hydraulischen Presse ermittelt.
- 10

15

- Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass durch die hohen Anteile an organischer Säure und Magnesium, trotz des reduzierten Aluminiumgehalts, die Festigkeiten nach einigen Stunden bis zu einigen Tagen viel besser sind als bei herkömmlich bekannten Beschleunigern, siehe Tabelle 3. Das Beispiel A5 zeigt zwar auch eine relative hohe Festigkeit nach einem Tag, dies jedoch bei deutlich höheren Aluminiumgehalten als die Beispiele A6 bis A8. Besonders bevorzugt sind somit Ausführungen gemäss der Beispiele A4 und A6 bis A7, da durch den geringeren Al-Gehalt auch die Sulfatbeständigkeit verbessert wird.
- 20

Beispiel	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1
Festigkeit (MPL) nach einem Tag	18.3	16.3	14.9	16.6	20	20.5	20.6	19.5	12
Festigkeit (MPL) nach sieben Tag	47.5	40.4	45.5	48.1	48	48.5	49	47	42.1

25 Tabelle 3: Festigkeiten in N/mm<sup>2</sup>

Die erfindungsgemäßen Beschleuniger können auch für andere hydraulische Bindemittel als Zement wie Mischzemente, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips und  
5 daraus hergestelltem Mörtel und Beton verwendet werden.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt.

## Patentansprüche

- 5    1. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel,  
umfassend Sulfat, Aluminium und organischer Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65 ist.
- 10    2. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er umfasst (in Gew.-%): 14,4 bis 24,9% Sulfat, 4 bis 9,7% Aluminium  
und 12 - 30% organischer Säure.
- 15    3. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Al-Gehalt des Beschleunigers angegeben als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kleiner als  
20    14%, und/oder kleiner als 13% und/oder kleiner als 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.
- 25    4. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
herstellbar aus mindestens Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) und/oder Schwefelsäure, Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und organischer Säure, wobei als  
Aluminiumhydroxid insbesondere amorphes Aluminiumhydroxid verwendet wird.
- 30    5. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.60, insbesondere kleiner als 0.55 ist.

6. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem  
5 der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure grösser als 0.38 ist.

10 7. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem  
der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%),  
dass der bei der Herstellung verwendete Aluminiumsulfatanteil 30 - 50%  
und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 5 - 20% und / oder der organische  
15 Säureanteil 12 - 30% umfasst.

8. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem  
der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass er umfasst (in Gew.-%): 0 bis 4,2% und/oder 0,8 bis 2,9% und/oder  
1,3 bis 2,1% Erdalkalimetall.

9. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem  
der vorhergehenden Ansprüche,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass bei der Herstellung (in Gew.-%) 1 - 10% Erdalkalihydroxid und / oder 1  
– 10% Erdalkalioxid vorliegen.

10. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach An-  
spruch 8 oder 9,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Erdalkalimetall Magnesium ist.

11. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass bei der Herstellung (in Gew.-%) 0 - 10% Alkanolamin und / oder 0 - 5.0% Fliessmittel und / oder 0 – 20% Stabilisator vorliegen.
12. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass der pH Wert des Beschleunigers in einem Bereich von 3 bis 4 liegt.
13. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass der organische Säureanteil eine Ameisensäure und / oder eine Essigsäure umfasst.
14. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger  
20 nach einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei der Herstellung der wässrigen Lösung und der Zugabe der Komponenten bei der Herstellung der Lösung diese sich in einem Bereich von Raumtemperatur bis 100°C erwärmt.  
25
15. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger  
nach einem der Ansprüche 8 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Erdalkalihydroxid und / oder Erdalkalioxid, dass organische Säure und  
30 dass die weiteren Komponenten in beliebiger Reihenfolge Wasser zugegeben werden, wodurch sich das Gemisch stark erhitzt.

16. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Aluminium-Sulfat durch eine Reaktion einer basischen Aluminiumver-  
bindung mit Schwefelsäure erzeugt wird.  
5
17. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15 oder 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sich das Gemisch auf bis zu 100°C erhitzt.  
10
18. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 15 oder 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Wasser ungeheizt vorgelegt wird.  
15
19. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von hydraulischen Bindemitteln sowie daraus hergestelltem Mörtel oder Beton,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass einem Gemisch, welches hydraulische Bindemittel enthält, einen Er-  
starrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach den Ansprüchen 1 bis 13 in  
einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des hyd-  
raulischen Bindemittels zugegeben wird.  
20  
25 20. Verwendung des Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 bis 13 in einem Spritzbeton oder Spritzmörtel.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B40/00  
//(C04B40/00,C04B22:06,22:14,24:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/106375 A (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH; ANGELSKAAR, TERJE; IWATA, RAI) 24 December 2003 (2003-12-24) pages 2-4 -----	1-20
X	WO 00/78688 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 28 December 2000 (2000-12-28) the whole document -----	1, 3-6, 11-20
X	WO 03/029163 A (MBT HOLDING AG ; ANGELSKAAR TERJE (CH)) 10 April 2003 (2003-04-10) page 2, line 25 - page 4, line 14 -----	2-4, 6, 7, 11-17, 19, 20
A	----- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2005

Date of mailing of the international search report

10/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 25 853 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 79539 LOERRACH, DE) 2 January 1997 (1997-01-02) page 2, columns 44-67 -----	1,3,5,6, 11-15, 17-20
A	WO 01/42165 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 14 June 2001 (2001-06-14) page 2, lines 1-6 page 3, lines 1-17 -----	1-20
A	WO 03/045872 A (MBT HOLDING AG; ANGELSKAAR, TERJE) 5 June 2003 (2003-06-05) page 2, columns 7-12 -----	1-20
A	WO 98/18740 A (LUNKENHEIMER RUDOLF ; SEDELIES REINHOLD (DE); ALTMANN HORST (DE); BREK) 7 May 1998 (1998-05-07) page 2, line 26 - page 3, line 32 -----	8-10

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03106375	A	24-12-2003	AU WO EP JP JP WO	2003237674 A1 03106375 A1 1513783 A1 2004035387 A 2004026630 A 2004076382 A1	31-12-2003 24-12-2003 16-03-2005 05-02-2004 29-01-2004 10-09-2004
WO 0078688	A	28-12-2000	AT DE DE WO EP ES JP NO PT US	243667 T 60003517 D1 60003517 T2 0078688 A1 1114004 A1 2202145 T3 2003502269 T 20010774 A 1114004 T 6723163 B1	15-07-2003 31-07-2003 06-05-2004 28-12-2000 11-07-2001 01-04-2004 21-01-2003 15-02-2001 28-11-2003 20-04-2004
WO 03029163	A	10-04-2003	CA WO EP JP MX TW	2461270 A1 03029163 A2 1430006 A2 2005503991 T PA04002740 A 593200 B	10-04-2003 10-04-2003 23-06-2004 10-02-2005 29-07-2004 21-06-2004
DE 19625853	A1	02-01-1997	AT AT AU AU CH ES FR GB GR IT JP US	402920 B 113896 A 706917 B2 5617796 A 691123 A5 2121689 A1 2736046 A1 2302688 A ,B 96100216 A RM960447 A1 9012350 A 5997630 A	25-09-1997 15-02-1997 01-07-1999 09-01-1997 30-04-2001 01-12-1998 03-01-1997 29-01-1997 28-02-1997 29-12-1997 14-01-1997 07-12-1999
WO 0142165	A	14-06-2001	AT AU BR CA CN DE DE WO EP ES HR HU JP MX NO NZ PL PT SK US	240913 T 2671901 A 0016261 A 2393458 A1 1407954 A 60002918 D1 60002918 T2 0142165 A2 1237827 A2 2199894 T3 20020519 A2 0204379 A2 2003516303 T PA02005709 A 20022662 A 519441 A 355533 A1 1237827 T 9772002 A3 2002195026 A1	15-06-2003 18-06-2001 20-08-2002 14-06-2001 02-04-2003 26-06-2003 24-12-2003 14-06-2001 11-09-2002 01-03-2004 31-08-2004 28-06-2003 13-05-2003 23-10-2002 08-08-2002 30-05-2003 04-05-2004 31-10-2003 04-03-2003 26-12-2002

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0142165	A		US 2004255825 A1 ZA 200204826 A	23-12-2004 15-09-2003
WO 03045872	A	05-06-2003	AU 2002365500 A1 BR 0214493 A CA 2466599 A1 WO 03045872 A1 EP 1448494 A1 JP 2005510443 T	10-06-2003 14-09-2004 05-06-2003 05-06-2003 25-08-2004 21-04-2005
WO 9818740	A	07-05-1998	WO 9818740 A1 AT 196453 T CA 2271629 A1 CZ 9901399 A3 DE 59605932 D1 DK 946451 T3 EP 0946451 A1 FI 990920 A GR 3035038 T3 JP 2001509124 T KR 2000052720 A NO 991769 A PL 332831 A1 SK 51599 A3 US 6302954 B1	07-05-1998 15-10-2000 07-05-1998 17-11-1999 26-10-2000 13-11-2000 06-10-1999 23-04-1999 30-03-2001 10-07-2001 25-08-2000 14-04-1999 11-10-1999 10-12-1999 16-10-2001

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B40/00  
 // (C04B40/00, C04B22:06, 22:14, 24:04)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/106375 A (CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH; ANGELSKAAR, TERJE; IWATA, RAI) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Seiten 2-4	1-20
X	----- WO 00/78688 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) das ganze Dokument	1, 3-6, 11-20
X	----- WO 03/029163 A (MBT HOLDING AG ; ANGELSKAAR TERJE (CH)) 10. April 2003 (2003-04-10) Seite 2, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 14	2-4, 6, 7, 11-17, 19, 20
A	----- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. Juni 2005

10/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 25 853 A1 (SANDOZ-PATENT-GMBH, 79539 LOERRACH, DE) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Seite 2, Spalten 44-67 -----	1,3,5,6, 11-15, 17-20
A	WO 01/42165 A (HOFMANN THOMAS ; MBT HOLDING AG (CH)) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Seite 2, Zeilen 1-6 Seite 3, Zeilen 1-17 -----	1-20
A	WO 03/045872 A (MBT HOLDING AG; ANGELSKAAR, TERJE) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Seite 2, Spalten 7-12 -----	1-20
A	WO 98/18740 A (LUNKENHEIMER RUDOLF ; SEDELIES REINHOLD (DE); ALTMANN HORST (DE); BREK) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 32 -----	8-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03106375	A	24-12-2003	AU 2003237674 A1 WO 03106375 A1 EP 1513783 A1 JP 2004035387 A JP 2004026630 A WO 2004076382 A1	31-12-2003 24-12-2003 16-03-2005 05-02-2004 29-01-2004 10-09-2004
WO 0078688	A	28-12-2000	AT 243667 T DE 60003517 D1 DE 60003517 T2 WO 0078688 A1 EP 1114004 A1 ES 2202145 T3 JP 2003502269 T NO 20010774 A PT 1114004 T US 6723163 B1	15-07-2003 31-07-2003 06-05-2004 28-12-2000 11-07-2001 01-04-2004 21-01-2003 15-02-2001 28-11-2003 20-04-2004
WO 03029163	A	10-04-2003	CA 2461270 A1 WO 03029163 A2 EP 1430006 A2 JP 2005503991 T MX PA04002740 A TW 593200 B	10-04-2003 10-04-2003 23-06-2004 10-02-2005 29-07-2004 21-06-2004
DE 19625853	A1	02-01-1997	AT 402920 B AT 113896 A AU 706917 B2 AU 5617796 A CH 691123 A5 ES 2121689 A1 FR 2736046 A1 GB 2302688 A ,B GR 96100216 A IT RM960447 A1 JP 9012350 A US 5997630 A	25-09-1997 15-02-1997 01-07-1999 09-01-1997 30-04-2001 01-12-1998 03-01-1997 29-01-1997 28-02-1997 29-12-1997 14-01-1997 07-12-1999
WO 0142165	A	14-06-2001	AT 240913 T AU 2671901 A BR 0016261 A CA 2393458 A1 CN 1407954 A DE 60002918 D1 DE 60002918 T2 WO 0142165 A2 EP 1237827 A2 ES 2199894 T3 HR 20020519 A2 HU 0204379 A2 JP 2003516303 T MX PA02005709 A NO 20022662 A NZ 519441 A PL 355533 A1 PT 1237827 T SK 9772002 A3 US 2002195026 A1	15-06-2003 18-06-2001 20-08-2002 14-06-2001 02-04-2003 26-06-2003 24-12-2003 14-06-2001 11-09-2002 01-03-2004 31-08-2004 28-06-2003 13-05-2003 23-10-2002 08-08-2002 30-05-2003 04-05-2004 31-10-2003 04-03-2003 26-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0142165	A		US 2004255825 A1 ZA 200204826 A	23-12-2004 15-09-2003
WO 03045872	A 05-06-2003	AU 2002365500 A1 BR 0214493 A CA 2466599 A1 WO 03045872 A1 EP 1448494 A1 JP 2005510443 T		10-06-2003 14-09-2004 05-06-2003 05-06-2003 25-08-2004 21-04-2005
WO 9818740	A 07-05-1998	WO 9818740 A1 AT 196453 T CA 2271629 A1 CZ 9901399 A3 DE 59605932 D1 DK 946451 T3 EP 0946451 A1 FI 990920 A GR 3035038 T3 JP 2001509124 T KR 2000052720 A NO 991769 A PL 332831 A1 SK 51599 A3 US 6302954 B1		07-05-1998 15-10-2000 07-05-1998 17-11-1999 26-10-2000 13-11-2000 06-10-1999 23-04-1999 30-03-2001 10-07-2001 25-08-2000 14-04-1999 11-10-1999 10-12-1999 16-10-2001